

# Statistische Physik I (SS 2020): Tutorium 3

## 7. Thermodynamische Potentiale: dielektrisches System

Die Anwendung eines elektrischen Feldes ( $\mathcal{E}$ ) auf ein *dielektrisches* (d.h., nicht leitendes) Material hat den folgenden Effekt: das Feld polarisiert das System durch die Bildung lokaler elektrischer Dipole ( $p_i$ ) entlang der Feldrichtung. Durch diesen Mechanismus wird die Intensität des elektrischen Feldes im System entsprechend reduziert. Bei einem reversiblen Prozess ändert sich die innere Energie  $E$  des dielektrischen Systems gemäß

$$dE(S, P, N) = TdS + \mathcal{E}dP + \mu dN, \quad (1)$$

wobei  $P$  die totale elektrische Polarisierung (extensiv) der Probe ( $P = \sum_i \langle p_i \rangle$ ) und  $\mu$  das chemische Potential bezeichnet.

- (a) Bestimmen Sie daraus analog zur Vorlesung für dieses System die thermodynamischen Potentiale  $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}(S, \mathcal{E}, N)$ ,  $F \equiv F(T, P, N)$  und  $G \equiv G(T, \mathcal{E}, N)$  und ihre Differentiale.

Die innere Energie ist extensive deshalb erhalten wir mit dem Satz von Euler

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial P} P + \frac{\partial E}{\partial N} N = TS + \mathcal{E}P + \mu N. \quad (2)$$

Durch Legendre-Transformation von  $S$  nach  $T$  erhalten wir

$$F = E - TS = P\mathcal{E} + \mu N, \quad dF = (dE - SdT - TdS) = -SdT + \mathcal{E}dP + \mu dN. \quad (3)$$

und durch eine weitere Legendre-Transformation von  $P$  nach  $\mathcal{E}$

$$G = F - P\mathcal{E} = \mu N, \quad dG = (dF - Pd\mathcal{E} - \mathcal{E}dP) = -SdT - Pd\mathcal{E} + \mu dN. \quad (4)$$

Wenn wir nur eine Legendre-Transformation von  $P$  nach  $\mathcal{E}$  machen, dann erhalten wir

$$\mathcal{H} = E - P\mathcal{E} = TS + \mu N, \quad d\mathcal{H} = (dE - Pd\mathcal{E} - \mathcal{E}dP) = TdS - Pd\mathcal{E} + \mu dN. \quad (5)$$

- (b) Für ein dielektrisches System, bei denen die Dipole nur zwei Werte einnehmen können,  $p_i = \pm \bar{p}$  erhalten wir

$$G(T, \mathcal{E}, N) = -k_B T N \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\bar{p} \mathcal{E}}{k_B T} \right) \right]. \quad (6)$$

Leiten Sie daraus durch differenzieren einen Ausdruck für die Polarisierung  $P$  ab.

Aus dem Differenzial von  $G$  findet man

$$P = - \left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, N} = k_B T N \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{\bar{p} \mathcal{E}}{k_B T} \right) \right] = \bar{p} N \tanh \left( \frac{\bar{p} \mathcal{E}}{k_B T} \right). \quad (7)$$

- (c) Berechnen Sie die Wärmekapazität eines dielektrischen Systems in einem konstanten elektrischen Feld,

$$C_{\mathcal{E}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}, N},$$

Man findet:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}, N} = Nk_B \ln \left( 2 \cosh \left[ \frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T} \right] \right) - \frac{N\bar{p}\mathcal{E}}{T} \tanh \left[ \frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T} \right]$$

Daher:

$$C_{\mathcal{E}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}, N} = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\mathcal{E}, N} = Nk_B \left( \frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2 \left( \frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T} \right)},$$

sowie die elektrische Suszeptibilität bei konstanter Temperatur,

$$\chi_T = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial P}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, N}.$$

Mit Hilfe vom oben hergeleiteten Ausdruck für die Polarisierung  $P = P(T, \mathcal{E}, N)$  ist  $\chi_T$  leicht zu finden:

$$\chi_T = -\frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{E}^2} \right)_{T, N} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{N\bar{p}^2}{k_B T} \frac{1}{\cosh^2 \left( \frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T} \right)}.$$

- (d) Argumentieren Sie zuerst ohne Rechnung ob  $C_P > C_{\mathcal{E}}$  oder  $C_P < C_{\mathcal{E}}$ , wobei  $C_P$  die Wärmekapazität des Dielektrikums bei konstanter Polarisierung bezeichnet. Leiten Sie dann einen expliziten Ausdruck für  $C_P$  ab.

Physikalische Argumentation: Für  $C_P$  ist die Polarisierung konstant, d.h.  $dP = 0$  und  $dE = TdS$ . Die aufgenommene Wärme trägt also nur zur Erhöhung der inneren Energie und daher der Temperatur bei. Bei  $\mathcal{E} = \text{const.}$  ändert sich die Polarisierung. Ein Teil der aufgenommenen Wärme wird also zusätzlich zur Leistung von Arbeit,  $\mathcal{E}dP < 0$ , verwendet und trägt nicht zur Temperaturerhöhung bei. D.h.  $C_P < C_{\mathcal{E}}$ .

Etwas mathematischer kann man ähnlich zu dem in der VO behandelten Fall von  $C_p - C_V$  (das immer positiv in einer thermodynamisch stabilen Phase ist) hier eine analoge Relation für die Differenz von  $C_{\mathcal{E}} - C_P$  finden, wobei  $p \rightarrow \mathcal{E}$  (für die intensive Variable) und  $V \rightarrow P$  (für die extensive). Der Ausdruck lautet:

$$C_{\mathcal{E}} - C_P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}, N}^2 \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P} \right)_{T, N} > 0,$$

den man mithilfe der Maxwell Relation  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}, N} = \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, N}$  herleiten kann. Das positive Vorzeichen ergibt sich daher, dass in einem Dielektrikum  $P$  und  $\mathcal{E}$  immer in die selbe Richtung ausgerichtet sind.

Zur Berechnung von  $C_P$  benötigen wir die freie Energie  $F(T, P, N) = G + P\mathcal{E}$ . Wir drücken  $\mathcal{E} = \frac{k_B T}{\bar{p}} \operatorname{arctanh} \left( \frac{P}{\bar{p}N} \right)$  als Funktion von  $T, P, N$  aus und schreiben das Resultat als

$$F(T, P, N) = -Nk_B T \times \mathcal{Y}(P/(\bar{p}N)),$$

wobei wir eine Funktion

$$\mathcal{Y}(x) = \log\left(\frac{2}{\sqrt{1-x^2}}\right) + x \operatorname{artanh} x$$

definiert haben (verwende  $\cosh(\operatorname{artanh}(x)) = 1/\sqrt{1-x^2}$ ). Da  $F$  linear in  $T$  ist, ist die Wärmekapazität eines dielektrischen Systems bei konstanter Polarisierung gleich Null:

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{P,N} = 0.$$

Diese Ergebnis kann man auch nochmals explizit durch die Relation  $C_\mathcal{E} - C_P$  verifizieren:

$$C_P = C_\mathcal{E} - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mathcal{E},N}^2 \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P} \right)_{T,N} = 0,$$

da  $T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mathcal{E},N}^2 \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P} \right)_{T,N} = Nk_B \left( \frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\bar{p}\mathcal{E}}{k_B T}\right)}$  ist.

**Zusatzfrage** (ohne Bewertung): Erklären Sie das Ergebnis für  $C_P$ . *Hinweis.* Für (c) und (d) ist es wichtig, dass die geeigneten thermodynamischen Potentiale und die richtigen unabhängigen Variablen gewählt werden

$C_P = 0$  bedeutet, dass ein Prozess mit  $P = \text{const}$  *adiabatisch* ist, d.h., keine Wärme vom System aufgenommen wird und  $dS = 0$ . Der Grund dafür ist der folgende: Für ein System von *unabhängigen* elektrischen Dipole ist sowohl die Polarisierung  $P$  als auch die Entropie (Anzahl der entarteten Zustände) nur durch die Anzahl der ‘in Feldrichtung’ orientierten Dipole bestimmt. Damit sind  $P$  und  $S$  nicht unabhängig, und bei einem Prozess mit konstantem  $P$  muss auch  $S$  konstant bleiben und umgekehrt. Das sieht man auch explizit an den oben angegebenen Formeln. Für konstantes  $P$  muss das Verhältnis  $\mathcal{E}/T$  konstant sein. Die Entropie  $S$  hängt aber auch nur von diesem Verhältnis ab.

## 8. Chemische Antwortfunktion

Gegeben sei die freie Energie eines idealen Gases

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \ln\left(\frac{eV}{N\lambda_T^3}\right), \quad \lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \quad (8)$$

Diese kann ähnlich wie in Aufgabe 6. aus der Entropie abgeleitet werden. Berechnen Sie ausgehend von  $F(T, V, N)$  die chemische Antwortfunktion

$$\zeta_T = \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V}. \quad (9)$$

Wegen der auftretenden Variablen  $(T, V, \mu)$  kann diese Responsefunktion als 2. Ableitung des großkanonischen Potentials  $J(T, V, \mu)$  geschrieben werden:

$$\zeta_T = - \left. \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2} \right|_{T,V}.$$

Dazu machen wir eine Legendretransformation

$$J = F + \mu N, \quad \text{wobei} \quad N \equiv N(\mu)$$

Durch einer direkten Rechnung findet man:

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = k_B T \ln \left( \frac{N \lambda_T^3}{V} \right),$$

daher  $N(\mu) = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ . Damit erhalten wir

$$J(T, V, \mu) = -k_B T \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right) e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$

und

$$\zeta_T = \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V} = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{V}{\lambda_T^3} \right) e^{\frac{\mu}{k_B T}}.$$

## 9. Maxwell- und Kreisrelationen

Für drei beliebige Größen  $a$ ,  $b$  und  $c$  gilt im Allgemeinen die Eulersche Kreisrelation

$$\left( \frac{\partial a}{\partial b} \right)_c \left( \frac{\partial b}{\partial c} \right)_a \left( \frac{\partial c}{\partial a} \right)_b = -1. \quad (10)$$

(a) Leiten Sie die Eulersche Kreisrelation aus den Eigenschaften der Jacobi-Determinante her.

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial a}{\partial b} \right)_c \left( \frac{\partial b}{\partial c} \right)_a \left( \frac{\partial c}{\partial a} \right)_b &= \frac{\partial(a, c)}{\partial(b, c)} \frac{\partial(b, a)}{\partial(c, a)} \frac{\partial(c, b)}{\partial(a, b)} \\ &= \frac{\partial(a, c)}{\partial(c, a)} \frac{\partial(b, a)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(c, b)}{\partial(b, c)} = (-1)^3 = -1. \end{aligned} \quad (11)$$

(b) Zeigen Sie mit Hilfe der Maxwellrelationen und der Kreisrelation für  $S$ ,  $T$  und  $p$ , dass für einen reversiblen, isentropen Prozess in einem idealen Gas

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{V}{C_p} \quad (12)$$

gilt.

Die Kreisrelation lautet

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -1. \quad (13)$$

Isobar:

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_p \rightarrow \delta Q = C_p dT \quad (14)$$

reversibel:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \text{ somit ist } \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (15)$$

Aus der Vorlesung (oder mithilfe des Guggenheim-Quadrats) bekommen wir die Maxwell-Relation

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (16)$$

Für das ideale Gas gilt mit  $pV = Nk_B T$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{Nk_B}{p} = \frac{V}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T}. \quad (17)$$

Daraus folgt  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{C_p}$ .

(c) Berechnen Sie die Ableitung  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  für ein van der Waals Gas mit Zustandsgleichung

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad \text{mit} \quad v = \frac{V}{N}. \quad (18)$$

Wieso ist hier die Kreisrelation besonders nützlich?

Die Kreisrelation kann umgeschrieben werden in

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad (19)$$

Dann sind

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{k_B}{\frac{V}{N} - b} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{2aN^2}{V^3} - \frac{k_B T}{N\left(\frac{V}{N} - b\right)^2}. \quad (20)$$

Damit ist

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{k_B(V - bN)V^3}{k_B T V^3 - 2aN(V - bN)^2}. \quad (21)$$

Kreisrelation ist nützlich da sonst die Zustandsgleichung invertiert werden müsste (kubische Gleichung).

Kreuze für: 7(a)+(b), 7(c), 7(d), 8, 9(a), 9(b)+(c)